



PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

<p>(51) 国際特許分類6 B29C 55/12, C08J 5/18, G11B 5/704 // B29K 67:00, B29L 7:00</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO99/29488</p> <p>(43) 国際公開日 1999年6月17日(17.06.99)</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP98/05443</p> <p>(22) 国際出願日 1998年12月2日(02.12.98)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平9/341231 1997年12月11日(11.12.97) JP</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 帝人株式会社(TEIJIN LIMITED)[JP/JP] 〒541-0054 大阪府大阪市中央区南本町1丁目6番7号 Osaka, (JP)</p> <p>(72) 発明者; および</p> <p>(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 古関雅文(KOSEKI, Masafumi)[JP/JP] 渡辺秀明(WATANABE, Hideaki)[JP/JP] 〒229-1105 神奈川県相模原市小山3丁目37番19号 帝人株式会社 相模原研究センター内 Kanagawa, (JP)</p> <p>(74) 代理人 弁理士 前田純博(MAEDA, Sumihiro) 〒100-0011 東京都千代田区内幸町2丁目1番1号 帝人株式会社 知的財産部内 Tokyo, (JP)</p>		<p>(81) 指定国 JP, KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>
<p>(54)Title: BIAXIALLY ORIENTED POLYESTER FILM FOR MAGNETIC RECORDING MEDIA</p> <p>(54)発明の名称 磁気記録媒体用二軸配向ポリエステルフィルム</p> <p>(57) Abstract</p> <p>A biaxially oriented polyester film of less than 7 μm in thickness, characterized in that a lateral thermal expansion coefficient α_t (× 10⁻⁶/°C) of the film, a lateral humidity expansion coefficient α_h (× 10⁻⁶%RH) thereof, and a shrinkage percentage P (ppm/g) thereof with respect to a load (g) when the load is imparted to the film in the longitudinal direction thereof are within ranges satisfying the expression (I), the film having a small thickness, and a high dimensional stability, rarely encountering widthwise (lateral) dimensional variation when a load is imparted to the film, especially in the lengthwise (longitudinal) direction thereof, having a low error rate during magnetic recording and reproduction operations and rarely encountering the occurrence of an error ascribable to the chafing of the film against a track, the film being useful as a magnetic recording medium of excellent output characteristics, especially, as a digital data storage tape.</p> <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: flex-start;"> <div style="text-align: center;"> </div> <div style="text-align: center;"> $1 \leq P - \frac{(\alpha_t + \alpha_h)}{10} \leq 10 \quad (I)$ </div> </div>		

(57)要約

本発明は厚みが7 μm未満の二軸配向ポリエステルフィルムであって、該フィルムの横方向の熱膨張係数 α_t ($\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)と横方向の湿度膨張係数 α_h ($\times 10^{-6}/\% \text{RH}$)及びフィルム縦方向に荷重(g)をかけたときの該荷重に対する横方向の収縮率P (ppm/g)が下記式

$$1 \leq P - \frac{(\alpha_t + \alpha_h)}{10} \leq 10$$

を満足する範囲にあることを特徴とする磁気記録媒体用二軸配向ポリエステルフィルムであり、フィルムが薄く、寸法安定性に優れ、特にフィルム長手方向(縦方向)に負荷が掛かったときの幅方向(横方向)の寸法変化が少なく、磁気記録・再生時のエラーレートの少ない、トラックずれによるエラーレート発生がなく、かつ出力特性に優れた磁気記録媒体、特にデジタルデータストレージテープとして有用である。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE アラブ首長国連邦	ES スペイン	LI リヒテンシュタイン	SG シンガポール
AL アルバニア	FI フィンランド	LK スリ・ランカ	SI スロヴェニア
AM アルメニア	FR フランス	LR リベリア	SK スロヴァキア
AT オーストリア	GA ガボン	LS レソト	SL シエラ・レオネ
AU オーストラリア	GB 英国	LT リトアニア	SN セネガル
AZ アゼルバイジャン	GD グレナダ	LU ルクセンブルグ	SZ スワジランド
BA ボスニア・ヘルツェゴビナ	GE グルジア	LV ラトヴィア	TD チャード
BB バルバドス	GH ガーナ	MC モナコ	TG トーゴ
BE ベルギー	GM ガンビア	MD モルドヴァ	TJ タジキスタン
BF ブルキナ・ファソ	GN ギニア	MG マダガスカル	TM トルクメニスタン
BG ブルガリア	GW ギニア・ビサウ	MK マケドニア旧ユーゴスラヴィア	TR トルコ
BJ ベナン	GR ギリシャ	共和国	TT トリニダード・トバゴ
BR ブラジル	HR クロアチア	マリ	UA ウクライナ
BY ベラルーシ	HU ハンガリー	ML モンゴル	UG ウガンダ
CA カナダ	ID インドネシア	MN モンリタニア	US 米国
CF 中央アフリカ	IE アイルランド	MX メキシコ	UZ ウズベキスタン
CG コンゴ	IL イスラエル	NE ニジェール	VN ヴェトナム
CH スイス	IN インド	NL オランダ	YU ユーゴスラビア
CI コートジボアール	IS アイスランド	NO ノールウェー	ZA 南アフリカ共和国
CM カメルーン	IT イタリア	NZ ニュー・ジーランド	ZW ジンバブエ
CN 中国	JP 日本	PL ポーランド	
CU キューバ	KE ケニア	PT ポルトガル	
CY キプロス	KG キルギスタン	RO ルーマニア	
CZ チェッコ	KP 北朝鮮	RU ロシア	
DE ドイツ	KR 韓国	SD スーダン	
DK デンマーク	KZ カザフスタン	SE スウェーデン	
EE エストニア	LC セントルシア		

明 細 書

磁気記録媒体用二軸配向ポリエステルフィルム

5

技術分野

本発明は磁気記録媒体用二軸配向ポリエステルフィルムに関する。さらに詳しくはフィルムが薄く、寸法安定性に優れ、特にフィルム長手方向（縦方向）に負荷が掛かったときの幅方向（横方向）の寸法変化が少なく、磁気記録・再生時のエラー

10 レートの少ない磁気記録媒体、特にデジタルデータストレージテープのベースフィルムとして有用な二軸配向ポリエステルフィルムに関する。

技術背景

ポリエステルフィルムは優れた熱、機械特性から、磁気記録媒体用、電気絶縁材用、包装材料用など広い分野で用いられている。

15 近年、磁気記録媒体については、従来のアナログ記録方式のものに比して高画質、高音質の記録・再生が可能なデジタル記録方式の記録媒体の開発が進められている。このデジタル記録方式の媒体では、高画質、高音質化とともに、高容量化、高密度化、記録時間の長時間化、カセットサイズのコンパクト化が進められ、それに伴ってベースフィルムへの特性要求も厳しいものとなっている。

20 記録時間の長時間化、カセットサイズのコンパクト化としては、磁気テープ厚みの薄膜化、ひいてはベースフィルムの薄膜化が必要になる。しかし、磁気テープの厚みが薄くなると、テープの剛性が低下し、記録・再生時に磁気ヘッドとの接触状態が悪化し、高画質、高音質の特性を得るのが難しくなる。

また、高容量化、高密度化として、特にQIC(Quarter Inch Cartridge)、DLT(Digital
25 Liner Tape) 等リニアトラック方式を採用するデータストレージの用途では、トラックピッチを非常に狭くしており、テープ幅方向での寸法変化によって、トラックずれを引き起こし、エラーになってしまうという問題をかかえている。

これらの寸法変化は、磁気テープ使用下での温度、湿度変化によるものと、最近

のドライブの小型化によって生じているテープの走行テンションの変動によって生じるテープ幅変動から生じていると推定されるが、個々のファクターがどの程度影響するか、今だに解明されておらず、磁気テープの高容量化、高密度化時の問題となっている。

5 発明の開示

本発明の目的は、上記の問題を解決し、フィルムが薄く、寸法安定性に優れ、特にフィルム長手方向（縦方向）に負荷が掛かったときの幅方向（横方向）の寸法変化が少なく、磁気記録・再生時のエラーレートの少ない磁気記録媒体のベースとして有用な二軸配向ポリエステルフィルムを提供することにある。

- 10 本発明の他の目的は、リニアトラック方式のデジタルデータストレージ用途において、トラックずれによるエラーレートが発生しにくく、出力特性を向上した磁気記録媒体のベースに有用な二軸配向ポリエステルフィルムを提供することにある。

本発明の目的は、本発明によれば、厚みが $7 \mu\text{m}$ 未満の二軸配向ポリエステルフィルムであって、該フィルムの横方向の熱膨張係数 α_t ($\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$) と横方向の湿度膨張係数 α_h ($\times 10^{-6}/\% \text{RH}$) 及びフィルム縦方向に荷重 (g) を
 15 かけたときの該荷重に対する横方向の収縮率 P (ppm/g) が下記式

$$1 \leq P - \frac{(\alpha_t + \alpha_h)}{10} \leq 10$$

- を満足する範囲にあることを特徴とする磁気記録媒体用二軸配向ポリエステルフィルムによって達成される。
 20

図面の簡単な説明

図 1 はフィルム横方向の収縮率を測定する装置の説明図である。

発明の詳細な説明

- 本発明におけるポリエステルとしては、芳香族ポリエステル例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンイソフタレート、ポリブチレンテレフタレート、
 25 ポリエチレンー 2、6-ナフタレート、ポリエチレンー α 、 β -ビス (2-クロロフェノキシ) エタンー 4, 4'-シカルボキシレート等が挙げられる。これらポリ

エステルの中でも、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンー2，6ーナフタレート、ポリエチレンー α 、 β ービス（2ークロルフェノキシ）エタンー4，4'ージカルボキシレートが好ましく、さらにポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンー2，6ーナフタレートが好ましく、特にポリエチレンー2，6ーナフタレートが好ましい。

これらポリエステルはホモポリマーが好ましいが、コポリマーであつてもよい。コポリマーとしては、共重合成分が全酸成分当り、20モル%以下、更には10モル%以下であるコポリマーが好ましい。例えば、ポリエチレンー2，6ーナフタレート系のコポリマーでは、2，6ーナフタレンジカルボン酸成分が80モル%以上、更には90モル%以上、共重合酸成分（たとえば、テレフタル酸、イソフタル酸、アジピン酸等）が20モル%以下、更には10モル%以下の酸成分とエチレングリコール成分からなるコポリマーや、2，6ーナフタレンジカルボン酸成分とエチレングリコール成分が80モル%以上、更には90モル%以上、共重合グリコール成分（たとえば、ジエチレングリコール、テトラメチレングリコール、シクロヘキサンジメタノール等）が20モル%以下、更には10モル%以下のグリコール成分からなるコポリマーであることが好ましい。

また、本発明におけるポリエステルは、先に挙げたポリマの中の2種以上のポリエステルの混合体であつてもかまわない。また本発明の効果を阻害しない範囲であれば、各種添加剤を含有していてもかまわない。

このようなポリエステルは通常、公知の熔融重合法によつて、場合によっては該熔融重合法と固相重合法によつて製造することができる。このポリエステルの固有粘度（オルソクロロフェノールを溶媒として用い、25℃で測定した値）は0.45～0.90 dl/gの範囲にあることが好ましい。

本発明における二軸配向ポリエステルフィルムは、フィルムの横方向の熱膨張係数 α_t （ $\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ ）と横方向の湿度膨張係数 α_h （ $\times 10^{-6}/\% \text{RH}$ ）及びフィルム縦方向に荷重（g）をかけたときの該荷重に対する横方向の収縮率P（ppm/g）が下記式（1）

$$1 \leq P - \frac{(\alpha t + \alpha h)}{10} \leq 10 \quad \dots (1)$$

を満足する範囲にある必要があり、好ましくは下記式 (2)

$$1 \leq P - \frac{(\alpha t + \alpha h)}{10} \leq 5 \quad \dots (2)$$

5

を満足する範囲にある。

上記 $(P - (\alpha t + \alpha h) / 10)$ の値が 10 を超えると、磁気テープとしたときの幅方向の寸法変化が大きくなり、トラックずれを生じさせるので好ましくない。

- 10 一方上記 $(P - (\alpha t + \alpha h) / 10)$ の値が 1 未満については、本発明で使用するポリエステルでは達成できない領域である。

本発明における横方向の熱膨張係数 αt ($\times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$) は $-5 \sim +25$ ($\times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$)、さらには $-5 \sim +20$ ($\times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$)、特に $-4 \sim +17$ ($\times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$) であることが好ましく、また横方向の湿度膨張係数 αh ($\times 10^{-6} / \% \text{RH}$) は $5 \sim 20$ ($\times 10^{-6} / \% \text{RH}$)、さらには $7 \sim 15$ ($\times 10^{-6} / \% \text{RH}$)、特に $8 \sim 15$ ($\times 10^{-6} / \% \text{RH}$) であることが好ましい。また、前記収縮率 P は $3 \sim 10$ (ppm/g)、さらには $5 \sim 10$ (ppm/g)、特に $5 \sim 9$ (ppm/g) であることが好ましい。

- 20 本発明における二軸配向ポリエステルフィルムは厚みが $7 \mu\text{m}$ 未満である必要がある。フィルムの厚みが $7 \mu\text{m}$ 以上になると、テープの長時間化及びカセットサイズのコンパクト化ができなくなるので好ましくない。フィルム厚みの下限は $3 \mu\text{m}$ が好ましい。

- 25 本発明における二軸配向ポリエステルフィルムは、縦方向と横方向のヤング率の和が 1200 kg/mm^2 以上、さらには 1300 kg/mm^2 以上であるのが好ましい。そして、フィルム縦方向のヤング率 E_M と横方向のヤング率 E_T の比 (E_M

／ E_T) が 2.0～0.9 の場合、本発明の効果がより一層顕著となるので好ましい。該縦方向のヤング率は 650～1100 kg/mm²、さらには 650～950 kg/mm²、特に 700～900 kg/mm² であることが好ましい。横方向のヤング率は 400～800 kg/mm²、さらには 550～800 kg/mm²、
5 特に 600～750 kg/mm² であることが好ましい。かかるヤング率の観点から、ポリエステルとしてポリエチレンー 2, 6-ナフタレートを用いると、本発明の効果がより一層顕著となるので好ましい。

本発明における二軸配向ポリエステルフィルムは、65℃無荷重下で 9 日間熱処理したときの縦方向の熱収縮率が 0.01% 以下であることが好ましい。さらに好ましくは 0.008% 以下である。この熱収縮率が大きすぎると、テープにした後、
10 熱的非可逆変化が生じ、VTR 等で記録と再生の温度が異なるとき画面にスキュー歪を生じる。またデータストレージ用テープでは、トラックずれが発生し、エラーレートの原因になるので好ましくない。

この熱収縮率を下げる手段としては、延伸後の熱処理温度(＝熱固定温度)を上げることで達成でき、この手法は本発明のフィルムを得るためには好ましい。但し、
15 手法としてはこの方法に限定されるものではない。

本発明における二軸配向ポリエステルフィルムは、磁性層を塗布する面の表面粗さ W_{Ra} が 2.0～6.0 nm、更には 3.0～5.0 nm であることが好ましい。この表面粗さが 6.0 nm を超えると、テープとしたとき磁性層面が粗化し、出力
20 特性が低下するので好ましくない。一方、この表面粗さが 2.0 nm 未満の場合、フィルムーフィルム間の滑り性が低下し、フィルムの巻き取り性が悪化するので好ましくない。

前記表面粗さ W_{Ra} は、例えばフィルム中に不活性微粒子例えば周期律表第 IIA、第 IIB、第 IVA、第 IVB の元素を含有する無機微粒子(例えば、カオリン、アルミ
25 ナ、酸化チタン、炭酸カルシウム、二酸化ケイ素など)、シリコーン樹脂、架橋ポリスチレン等の如き耐熱性の高い高分子よりなる微粒子などを含有させることで、あるいは微細凹凸を形成する表面処理例えば易滑塗剤のコーティング処理によって調整することができる。

- 不活性微粒子を含有させる場合、微粒子の平均粒径は $0.05 \sim 0.8 \mu\text{m}$ 、更には $0.2 \sim 0.6 \mu\text{m}$ 、特に $0.2 \sim 0.5 \mu\text{m}$ 、就中 $0.3 \sim 0.5 \mu\text{m}$ であることが好ましく、そしてこの量は $0.05 \sim 0.5$ 重量% (対ポリマー)、更には $0.1 \sim 0.3$ 重量% (対ポリマー)、特に $0.1 \sim 0.2$ 重量% (対ポリマー) であることが好ましい。また、前記微粒子が大小2種の粒子からなる場合、平均粒径が $0.05 \sim 0.3 \mu\text{m}$ 、更には $0.1 \sim 0.3 \mu\text{m}$ 、特に $0.1 \sim 0.2 \mu\text{m}$ の微粒子を小粒子として $0.05 \sim 0.4$ 重量% (対ポリマー)、更には $0.1 \sim 0.3$ 重量% (対ポリマー)、特に $0.1 \sim 0.2$ 重量% (対ポリマー) 用い、かつ平均粒径が $0.3 \sim 1.0 \mu\text{m}$ 、更には $0.3 \sim 0.8 \mu\text{m}$ 、特に $0.4 \sim 0.6 \mu\text{m}$ の微粒子を大粒子として $0.005 \sim 0.4$ 重量% (対ポリマー)、更には $0.01 \sim 0.3$ 重量% (対ポリマー)、特に $0.01 \sim 0.03$ 重量% (対ポリマー) 用いることが好ましい。そして大粒子と小粒子の平均粒径の差は $0.2 \mu\text{m}$ 以上、更には $0.3 \mu\text{m}$ 以上、特に $0.4 \mu\text{m}$ 以上であることが好ましい。この平均粒径の差は、巻き取り性と電磁変換特性の両方を満足させるのに有利である。
- 15 前記不活性微粒子をポリエステルに含有させる方法としては、例えばグリコール成分であるエチレングリコールに微粒子をスラリーの形で均一分散させ、得られるエチレングリコールスラリーを反応原料の一部として用いるのが好ましい。また、粒子の水スラリーを直接所定のポリエステルと混合し、ベント式2軸混練押出機を用いて混練する方法も用いることが出来る。
- 20 粒子の含有量を調節する方法としては、上記の方法で高濃度のマスターポリマーを作っておき、これを製膜時に粒子を実質的に含有しないポリマーで希釈して粒子含有量を調節する方法が有効である。
- 本発明の二軸配向ポリエステルフィルムは、公知の方法に準じて製造することができるが、次の方法で製造するのが好ましい。
- 25 ポリエステルを熔融押出し、好ましくは融点 (T_m : $^{\circ}\text{C}$) ないし $(T_m + 70)^{\circ}\text{C}$ の温度で熔融押出し、急冷固化して未延伸フィルムとし、さらに該未延伸フィルムを一軸方向 (縦方向または横方向) に $(T_g - 10) \sim (T_g + 70)^{\circ}\text{C}$ の温度 (但し、 T_g : ポリエステルのガラス転移温度) で所定の倍率に延伸し、次いで上記延

伸方向と直角方向(一段目が縦方向の場合には二段目は横方向となる)に $T_g \sim (T_g + 70)^\circ\text{C}$ の温度で所定の倍率に延伸し、更に熱固定処理する方法を用いて製造することができる。その際、溶融押出しでは、ポリマー流路に高精度フィルター、スタティックミキサー、ギヤポンプを設置し、特に高精度フィルターとしては9
5 5%濾過が $10\mu\text{m}$ 、さらに $5\mu\text{m}$ 、特に $3\mu\text{m}$ であるフィルターを用いるのが好ましい。また、延伸倍率、延伸温度、熱固定処理条件等は上記フィルム特性から選択、決定されるが、該延伸倍率としては縦方向倍率を4~6倍、さらには4.5
~5.5倍の範囲から、横方向倍率を3~6倍、さらには3.5~5.5倍の範囲から選択するのが好ましく、そして延伸温度としては縦方向延伸温度を $(T_g - 10) \sim (T_g + 70)^\circ\text{C}$ 、横方向延伸温度を $T_g \sim (T_g + 70)^\circ\text{C}$ の温度範囲から選択するのが好ましい。また、熱固定温度としては $190 \sim 250^\circ\text{C}$ の範囲から、また処理時間としては1~60秒の範囲から選択するのが好ましい。そして面積延伸倍率を9~22倍、さらには12~22倍にするのが好ましい。

かかる逐次二軸延伸法のほかに、同時二軸延伸法を用いることもできる。また逐
15 次二軸延伸法において縦方向、横方向の延伸回数は一回に限られるものではなく、縦一横延伸を数回の延伸処理により行うことができ、その回数に限定されるものではない。例えば更に機械特性を上げたい場合には、熱固定処理前の上記二軸延伸フィルムについて、 $(T_g + 20) \sim (T_g + 70)^\circ\text{C}$ の温度で熱処理し、更にこの熱処理温度より10~40高い温度で縦方向または横方向に延伸し、続いて更にこ
20 の延伸温度より20~50 $^\circ\text{C}$ 高い温度で横方向または縦方向に延伸し、縦方向の場合総合延伸倍率を4~6倍、横方向の場合総合延伸倍率を3~6倍にとすることが好ましい。

本発明の二軸配向ポリエステルフィルムは、高密度磁気記録媒体のベースフィルムとして、特にデジタル記録方式のビデオテープや、データストレージ用コンピュー
25 ターテープのベースフィルムとして有用である。さらには、リニアトラック記録方式のコンピュータ用磁気テープや、データストレージ用テープ(QIC、DLT、LTO等)のベースフィルムとして有用である。

実施例

以下、実施例にもとづいて本発明をさらに説明する。尚、本発明における種々の物性値及び特性は、以下のようにして測定されたものであり、かつ定義される。また、例中の「部」は「重量部」を意味する。

(1) ヤング率

- 5 フィルムを試料巾 10 mm、長さ 15 cm に切り、チャック間 100 mm にして引張速度 10 mm/分、チャート速度 500 mm/分にインストロンタイプの万能引張試験装置にて引張り、得られる荷重—伸び曲線の立上り部の接線よりヤング率を計算する。

(2) フィルム表面粗さ (WR a)

- 10 WYKO 社製非接触三次元粗さ計 (TOP0—3 D) を用いて測定倍率 40 倍、測定面積 $242 \mu\text{m} \times 239 \mu\text{m}$ (0.058 mm^2) の条件にて測定を行ない、同粗さ計に内蔵ソフトによる表面解析より、WR a は以下の式により計算され、アウトプットされる値を用いる。

$$\text{WR a} = \sum_{k=1}^M \sum_{j=1}^N |Z_{jk} - \bar{Z}| / (M \cdot N)$$

$$\text{ここで、} \bar{Z} = \sum_{k=1}^M \sum_{j=1}^N Z_{jk} / (M \cdot N)$$

15

Z_{jk} は測定方向 ($242 \mu\text{m}$)、それと直行する方向 ($239 \mu\text{m}$) をそれぞれ M 分割、N 分割したときの各方向の j 番目、k 番目の位置における 2 次元粗さチャート上の高さである。

- 20 (3) 不活性粒子の平均粒径

島津製作所製 CP—50 型セントリフュグル パーティクル サイズ アナライザ (Centrifugal Particle Size Analyzer) を用いて測定する。得られる遠心沈降曲線をもとに算出する各粒径の粒径とその存在量との累積曲線から、50 マスパーセント (mass percent) に相当する粒径を読み取り、この値を上記平均

粒径とする。

(4) 温度膨張係数 (α_t)

フィルムサンプルをフィルム横方向に長さ15mm、幅5mmに切り出し、真空
理工製 TMA 3000 にセットし、窒素雰囲気下、60℃で30分前処理し、そ
5 の後室温まで降温させる。その後25℃から70℃まで2℃/分で昇温し、各温度
でのサンプル長を測定し、次式より温度膨張係数 (α_t) を算出する。

$$\alpha_t = \{ (L_2 - L_1) \times 10^6 / (L_1 \times \Delta T) \}$$

ここで、 L_1 : 45℃時のサンプル長 (mm)

L_2 : 55℃時のサンプル長 (mm)

10 ΔT : 10 (= 55 - 45℃)

である。

(5) 湿度膨張係数 (α_h)

フィルムサンプルをフィルム横方向に長さ15mm、幅5mmに切り出し、真空
理工製 TMA 3000 にセットし、窒素雰囲気下から、湿度20%RH、及び湿度
15 80%RH一定に保ち、その時のサンプルの長さを測定し、次式にて湿度膨張係数
を算出する。

$$\alpha_h = \{ (L_2 - L_1) \times 10^6 / (L_1 \times \Delta H) \}$$

ここで、 L_1 : 湿度20%RH時のサンプル長 (mm)

L_2 : 湿度80%RH時のサンプル長 (mm)

20 ΔH : 60 (= 80 - 20%RH)

である。

(6) フィルムの縦方向に荷重をかけたときの横方向の収縮率P

温度22℃、湿度60%の雰囲気下において、1/2インチにスリットしたフィ
ルムを図1に示す通りにセットする(この時、1/2インチにスリットしたフィ
25 ルムの長手方向=フィルム縦方向)。1/2インチにスリットしたサンプルは、検出
器にて外径が測定できるようにするため、あらかじめ表面にスパッタによって金を
蒸着しておく。この状態でフィルムの片側(もう一方は固定)に20g、80g、
160g、240gの重りをつけ、そのときのフィルムの幅をキーエンス製レーザ

一外径測定器（本体：3100型、センサー：3060型）にて測定し、各荷重における収縮率（ppm）を次式により求める。

$$\text{収縮率 (ppm)} = (W_0 - W_1) \times 10^6 / W_0$$

ここで、 W_0 : 荷重0gのときのフィルム幅方向の長さ（mm）

5 W_1 : 各荷重をかけた場合のフィルムの幅方向の長さ（mm）

である。

上式によって得られた各荷重（g）における収縮率データ（ppm）から、荷重に対する収縮率（ppm/g）を算出する。尚、測定は $n=10$ 行い。その平均値で表示する。

10 (7) 熱収縮率

65℃に設定されたオープンの中にあらかじめ正確な長さを測定した長さ約30cm、巾1cmのフィルムを無荷重で入れ、9日間熱処理し、その後オープンよりサンプルを取り出し、室温に戻してからその寸法の変化を読み取る。熱処理前の長さ（ L_0 ）と熱処理による寸法変化量（ ΔL ）より、次式で熱収縮率を求める。

15

$$\text{熱収縮率} = \frac{\Delta L}{L_0} \times 100$$

(8) エラーレート

20 メディアロジック社製ML4500B、QIC用システムを用いて、下記条件にてエラーレートを測定する。

Current = 15.42mA

Frequency : 0.25MHz

Location = 0

25 Threshold : 40.0

Bad/Good/Max : 1 : 1 : 1

Tracks : 28

尚、エラーレート数は、測定したトラック数（=28）の平均値で表わす。

(9) 電磁変換特性

メディアロジック社製 ML4500B、QIC用システムを用いて測定する。

実施例 1

平均粒径 0.6 μm の架橋シリコーン樹脂粒子を 0.01 重量%、平均粒径 0.

- 5 1 μm のアルミナ粒子を 0.3 重量%含有した、固有粘度（オルソクロロフェノール、25℃）0.56 dl/g のポリエチレンテレフタレートを 170℃で3時間乾燥した後、300℃で溶融押出し、25℃に保持したキャストリングドラム上で急冷固化せしめて、未延伸フィルムを得た。

- このようにして得られた未延伸フィルムを 75℃にて予熱し、更に低速、高速の
10 ロール間で 14 mm 上方より 830℃の表面温度の IR ヒーターにて加熱して 2.25 倍に延伸し、急冷し、続いてステンターに供給し、110℃にて横方向に 3.6 倍延伸した。さらに引き続いて 110℃にて予熱し、低速、高速のロール間で 2.5 倍に縦方向に延伸し、更にステンターに供給し、240℃で 2 秒間熱固定し、厚み 6.0 μm の二軸配向フィルムを得た。

- 15 一方、下記に示す組成物をボールミルに入れ、16 時間混練、分散した後、イソシアネート化合物（バイエル社製のデスモジュール L）5 重量部を加え、1 時間高速剪断分散して磁性塗料とした。

磁性塗料の組成：

	針状 Fe 粒子	100 部
20	塩化ビニル—酢酸ビニル共重合体 (積水化学製エスレック 7A)	15 部
	熱可塑性ポリウレタン樹脂	5 部
	酸化クロム	5 部
	カーボンブラック	5 部
25	レシチン	2 部
	脂肪酸エステル	1 部
	トルエン	50 部
	メチルエチルケトン	50 部

シクロヘキサノン

50部

この磁性塗料を上述のポリエチレンテレフタレートフィルムの上に塗布厚さ
2 μ mとなるように塗布し、次いで2500ガウスの直流磁場中で配向処理を行な
い、100℃で加熱乾燥後、スーパーカレンダー処理（線圧200 kg/cm、温
5 度80℃）を行ない、巻き取った。この巻き取ったロールを55℃のオープン中に
3日間放置した。

さらに下記組成のバックコート層塗料を厚さ1 μ mに塗布し、乾燥させ、さらに
6.35 mm (=1' / 4) に裁断し、磁気テープを得た。

バックコート層塗料の組成：

10	カーボンブラック	100部
	熱可塑性ポリウレタン樹脂	60部
	イソシアネート化合物	18部
	(日本ポリウレタン工業社製コロネートL)	
	シリコンオイル	0.5部
15	メチルエチルケトン	250部
	トルエン	50部

得られたフィルム及びテープの特性を表1に示す。この表から明らかなように、
エラーレートが少なく、出力特性も良好であった。

実施例2

- 20 実施例1の不活性粒子の代わりに平均粒径0.1 μ mのシリカ粒子のみを含有さ
せ、他は実施例1と同様にして未延伸フィルムを得た。この様にして得られた未延
伸フィルムを実施例1のステンター内の横方向を3.35倍として他は同様の方法
で厚み6.0 μ mの二軸配向フィルム及びテープを得た。この結果を表1に示す。

実施例1と同様に良好な結果が得られた。

25 実施例3

平均粒径0.5 μ mの炭酸カルシウム粒子を0.015重量%、平均粒径0.1
 μ mのシリカ粒子を0.2重量%含有した、固有粘度0.63 dl/gのポリエチ
レンー2,6-ナフタレートを用いて180℃で5時間乾燥した後、300℃で溶融押出

しし、60℃に保持したキャストリングドラム上で急冷固化せしめて、未延伸フィルムを得た。この未延伸フィルムを速度差を持った2つのロール間で120℃の温度で5.5倍延伸し、更にテンターによって横方向に4.1倍延伸し、その後220℃で10秒間熱処理をした。

- 5 このようにして厚さ6μmの二軸配向フィルムを得た。または実施例1と同様にしてテープを得た。この結果を表1に示す。

実施例1と同様に良好な結果が得られた。

実施例4

- 実施例3において、縦延伸倍率を5.0倍、横延伸倍率を4.5倍にして（その他条件は実施例3と同一）、フィルム及びテープを得た。その結果を表1に示す。
- 10 実施例1と同様に良好な結果が得られた。

比較例1

- 実施例1と同様の方法で未延伸フィルムを得、このようにして得られた未延伸フィルムを75℃にて予熱し、更に低速、高速のロール間で14mm上方により830℃の表面温度のIRヒーターにて加熱し、3.2倍に延伸し、急冷した後続いて
- 15 ステンターに供給し、120℃にて横方向に4.2倍に延伸し、その後200℃にて10秒間熱固定し、厚み6μmのフィルムを得た。またテープは実施例1と同様にして得た。

- 20 $P = (\alpha t + \alpha h) / 10$ の値が10を超えたため、トラックずれを生じ、エラーレートが悪い結果となった。

比較例2

- 実施例3において不活性粒子の代わりに平均粒径0.5μmの炭酸アルミニウム粒子0.1重量%、平均粒径0.1μmのシリカ粒子0.2重量%含有させ、他は同様の方法で未延伸フィルムを得た。

- 25 この未延伸フィルムを縦延伸倍率3.5倍、横延伸倍率5.7倍にして（その他の実施例3と同一）、フィルム及びテープを得た。その結果を表1に示す。

$P = (\alpha t + \alpha h) / 10$ の値が10を超えたため、トラックずれが発生し、エラーレートが悪くなり、また表面積が高すぎるため、出力特性も不良だった。

表 1

	単位	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	比較例 1	比較例 2
ポリマー種類	-	PET	PET	PEN	PEN	PET	PEN
ヤング率 縦方向(MD)	kg/mm ²	800	800	900	700	450	500
横方向(TD)	kg/mm ²	480	400	580	730	730	950
フィルム厚み	μm	6	6	6	6	6	5
α _t (TD)	×10 ⁶ /℃	20.0	20.0	15.0	0.5	0.4	-0.1
α _h (TD)	×10 ⁶ /％RH	11.0	11.3	13.0	8.0	7.5	6.0
縦方向に荷重をかけたときの横方向の収縮率：P	ppm/g	7.0	7.2	6.0	8.5	13.0	12.0
$P = \frac{(\alpha_t + \alpha_h)}{10}$	-	3.9	4.1	3.2	7.7	12.2	11.4
表面粗さ (WRa)	nm	5.5	2.5	4.5	4.5	5.7	13.0
エラーレート	ヶ/1ヶ	3	4	3	3	30	25
電磁変換特性	dB	±0 (基準)	+1	+0.5	+0.7	±0	-2.5

実施例 5

- 5 平均粒径 0.1 μm の単分散シリカ粒子を 0.2 重量%、平均粒径 0.6 μm の炭酸カルシウム粒子を 0.015 重量% 含有した固有粘度 0.63 dl/g (オルソクロロフェノール、25℃) のポリエチレン-2, 6-ナフタレートを 180℃ で 5 時間乾燥した後、300℃ で熔融押出し、60℃ に保持したキャストイングドラム上で急冷固化せしめて、未延伸フィルムを得た。
- 10 この未延伸フィルムを速度差をもった 2 つのロール間で 120℃ の温度で 5.2 倍延伸し、さらにテンターによって横方向に 4.3 倍延伸し、その後 220℃ にて 15 秒間熱処理をした。

このようにして、厚さ 6 μm の二軸配向フィルムを得、巻き取った。

一方、下記に示す組成物をボールミルに入れ、16 時間混練、分散した後、イン

シアネート化合物（バイエル社製のデスモジュールL）5重量部を加え、1時間高速剪断分散して磁性塗料とした。

磁性塗料の組成：

- | | | |
|----|--|------|
| | 針状Fe粒子 | 100部 |
| 5 | 塩化ビニル—酢酸ビニル共重合体
(積水化学製エスレック7A) | 15部 |
| | 熱可塑性ポリウレタン樹脂 | 5部 |
| | 酸化クロム | 5部 |
| | カーボンブラック | 5部 |
| 10 | レシチン | 2部 |
| | 脂肪酸エステル | 1部 |
| | トルエン | 50部 |
| | メチルエチルケトン | 50部 |
| | シクロヘキサノン | 50部 |
| 15 | この磁性塗料を上述のポリエチレン—2,6—ナフタレートフィルムの片面に塗布厚さ2 μ mとなるように塗布し、次いで2500ガウスの直流磁場中で配向処理を行ない、100℃で加熱乾燥後、スーパーカレンダー処理（線圧200kg/cm、温度80℃）を行ない、巻き取った。この巻き取ったロールを55℃のオーブン中に3日間放置した。 | |
| 20 | さらに下記組成のバックコート層塗料を厚さ1 μ mに塗布し、乾燥させ、さらに8mmに裁断し、磁気テープを得た。 | |

バックコート層塗料の組成：

- | | | |
|----|------------------------------------|------|
| | カーボンブラック | 100部 |
| | 熱可塑性ポリウレタン樹脂 | 60部 |
| 25 | イソシアネート化合物
(日本ポリウレタン工業社製コロネートL) | 18部 |
| | シリコンオイル | 0.5部 |
| | メチルエチルケトン | 250部 |

トルエン

50部

得られたフィルム及びテープの特性を表2に示す。この表から明らかなように、耐デラミ性、巻き取り性も良く、電磁変換特性、スキュー特性、走行耐久性、%も良好であった。

5 実施例6

実施例5における添加不活性固体粒子の代わりに、小粒径粒子として平均粒径0.1 μm の単分散シリカ粒子を0.02重量%含有させ、他は同様にして未延伸フィルムを得た。

この未延伸フィルムを速度差をもった2つのロール間で120℃の温度で5.2倍延伸し、更にテンターによって横方向に4.3倍延伸し、その後220℃で10秒間熱処理をした。更に110℃に加熱されたオープンにより浮遊熱処理を実施し、これにより0.3%弛緩処理した、厚み4.5 μm の二軸配向フィルムを得た。

以下、実施例5と同様にしてテープを得た。この結果を表2に示す。実施例1と同様に良好な結果が得られた。

15 実施例7

添加する不活性固体粒子は実施例6と同様にして、酸成分として4,4'-ジフェニルジカルボン酸を全酸成分あたり3mol%含有するポリエチレン-2,6-ナフタレートを実施例5と同様にしてフィルムおよびテープを得た。この結果を表2に示す。実施例5と同様に良好で特に耐デラミ性が良い結果が得られた。

20

25

表 2

		単 位	実施例 5	実施例 6	実施例 7	
ポリマー種類		—	P E N	P E N	P E N (4,4'-D 共重合)	
5	添加粒子	種 類	—	シリカ	シリカ	
		粒 径	μ m	0.1	0.1	
		添加量	重量%	0.3	0.2	
		種 類	—	炭酸カルシウム	炭酸カルシウム	
		粒 径	μ m	0.6	0.6	
		添加量	重量%	0.015	0.015	
フィルム厚み		μ m	6	4.5	6	
ヤング率	縦方向 (MD)	kg/mm ²	890	860	850	
	横方向 (TD)	kg/mm ²	580	560	560	
α t (TD)		× 10 ⁻⁶ /℃	15.0	16.0	16.0	
α h (TD)		× 10 ⁻⁶ /%RH	13.0	14.0	14.0	
15	縦方向に荷重をかけたときの横方向の収縮率 P		ppm/g	6.1	6.4	6.5
	P - $\frac{(\alpha t + \alpha h)}{10}$		—	3.3	3.4	3.5
	表面粗さ (WR a)		nm	5.0	4.0	4.5
熱収縮率 TD (65℃× 9 日)		%	0.008	0.004	0.006	
エラーレート		ヶ/トラック	3	3	3	
20	電磁変換特性		d B	+0.3	+0.7	+0.5

発明の効果

本発明によれば、フィルムが薄く、寸法安定性に優れ、特にフィルム長手方向（縦方向）に負荷が掛かったときの幅方向（横方向）の寸法変化が少なく、磁気記録・再生時のエラーレートの少ない、トラックずれによるエラーレート発生がなく、かつ出力特性に優れた磁気記録媒体、特にデジタルデータストレージテープとして有用な二軸配向ポリエステルフィルムを提供することができる。

請求の範囲

1. 厚みが7 μ m未満の二軸配向ポリエステルフィルムであつて、該フィルムの横方向の熱膨張係数 α_t ($\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$) と横方向の湿度膨張係数 α_h ($\times 10^{-6}/\% \text{RH}$) 及びフィルム縦方向に荷重(g) をかけたときの該荷重に対する横方向の収縮率P (ppm/g) が下記式

$$1 \leq P - \frac{(\alpha_t + \alpha_h)}{10} \leq 10$$

- を満足する範囲にあることを特徴とする磁気記録媒体用二軸配向ポリエステルフィルム。

2. フィルムの横方向の熱膨張係数 α_t ($\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$) と横方向の湿度膨張係数 α_h ($\times 10^{-6}/\% \text{RH}$) 及びフィルム縦方向に荷重(g) をかけたときの該荷重に対する横方向の収縮率P (ppm/g) が下記式

$$1 \leq P - \frac{(\alpha_t + \alpha_h)}{10} \leq 5$$

- を満足する範囲にある請求項1記載の磁気記録媒体用二軸配向ポリエステルフィルム。

3. フィルムの横方向の熱膨張係数 α_t ($\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$) が $-5 \sim +20$ ($\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$) 以下であり、横方向の湿度膨張係数 α_h ($\times 10^{-6}/\% \text{RH}$) が $5 \sim 20$ ($\times 10^{-6}/\% \text{RH}$) である請求項1または2記載の磁気記録媒体用二軸配向ポリエステルフィルム。

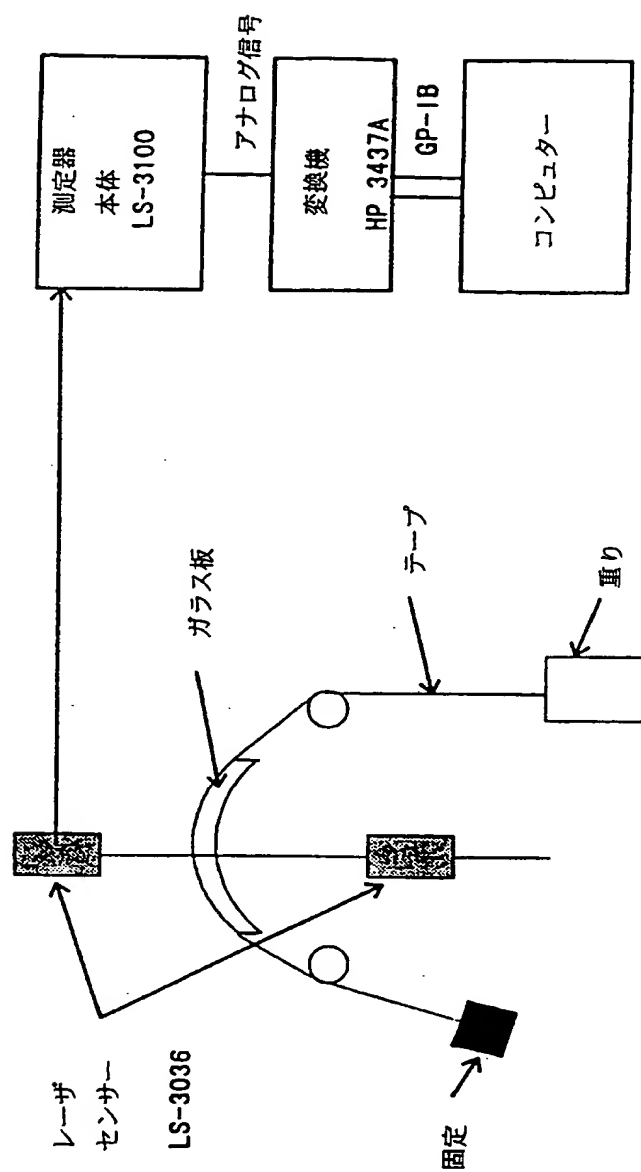
4. フィルム横方向の収縮率P (ppm/g) が $3 \sim 10$ (ppm/g) である請求項1または2記載の磁気記録媒体用二軸配向ポリエステルフィルム。

5. フィルムの縦方向のヤング率が 650 kg/mm^2 以上、横方向のヤング率が $400 \sim 800 \text{ kg/mm}^2$ である請求項1記載の磁気記録媒体用二軸配向ポリ

エステルフィルム。

6. フィルム縦方向の、65℃で無加重下9日間保持したときの熱収縮率が0.01%以下である請求項5記載の磁気記録媒体用二軸配向ポリエステルフィルム。
7. フィルム中に平均粒径0.05~0.8 μ mの不活性微粒子を0.05~0.5重量%含有する請求項1記載の磁気記録媒体用二軸配向ポリエステルフィルム。
8. フィルム中に平均粒径0.05~0.3 μ mの不活性微粒子を小粒子として0.05~0.4重量%含有し、さらに平均粒径0.3~1.0 μ mの不活性微粒子を大粒子として0.005~0.4重量%含有する請求項1記載の磁気記録媒体用二軸配向ポリエステルフィルム。
9. フィルム中の大粒子と小粒子の平均粒径の差が0.2 μ m以上である請求項7記載の磁気記録媒体用二軸配向ポリエステルフィルム。
10. ポリエステルがポリエチレンー2, 6-ナフタレートである請求項1記載の磁気記録媒体用二軸配向ポリエステルフィルム。
11. 磁性層を塗布する側のフィルム表面の表面粗さWraが2.0~6.0nmである請求項1記載の磁気記録媒体用二軸配向ポリエステルフィルム。
12. フィルムが塗布型磁気記録媒体のベースフィルムである請求項1記載の磁気記録媒体用二軸配向ポリエステルフィルム。
13. フィルムがデジタル記録方式の磁気記録媒体のベースフィルムである請求項1記載の磁気記録媒体用二軸配向ポリエステルフィルム。
14. フィルムがデータストレージ用磁気記録媒体のベースフィルムである請求項1、12または13記載の磁気記録媒体用二軸配向ポリエステルフィルム。

図 1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP98/05443

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl ⁶ B29C55/12, C08J5/18, G11B5/704 // B29K67:00, B29L7:00 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int.Cl ⁶ B29C55/02-12, C08J5/18, G11B5/704 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-1999 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-1999 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-1999 Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 5-212787, A (Teijin Ltd.), 24 August, 1993 (24. 08. 93), Claims (Family: none)	1-14
A	JP, 7-223288, A (Toray Industries, Inc.), 22 August, 1995 (22. 08. 95), Claims (Family: none)	1-14
A	JP, 6-46450, B2 (Teijin Ltd.), 15 June, 1994 (15. 06. 94), Claims (Family: none)	1-14
A	JP, 3-93024, A (Hitachi Maxell, Ltd.), 18 April, 1991 (18. 04. 91), Claims (Family: none)	1-14
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 4 January, 1999 (04. 01. 99)		Date of mailing of the international search report 16 February, 1999 (16. 02. 99)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

国際調査報告

国際出願番号 PCT/J P 98/05443

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int. Cl. ⁸ B29C55/12, C08J5/18, G11B5/704// B29K67:00, B29L7:00		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int. Cl. ⁸ B29C55/02-12, C08J5/18, G11B5/704		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案登録公報 1996-1999年 日本国実用新案公報 1926-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-1999年 日本国登録実用新案公報 1994-1999年		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P, 5-212787, A (帝人株式会社) 24. 8月. 1993 (24. 08. 93), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-14
A	J P, 7-223288, A (東レ株式会社) 22. 8月. 1995 (22. 08. 95), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-14
A	J P, 6-46450, B2 (帝人株式会社) 15. 6月. 1994 (15. 06. 94), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-14
A	J P, 3-93024, A (日立マクセル株式会社) 18. 4月. 1991 (18. 04. 91), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-14
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 04. 01. 99	国際調査報告の発送日 16.02.99	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号 100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 綿谷 品廣 印 電話番号 03-3581-1101 内線 3430	4 F 7639